

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2859068号

(45) 発行日 平成11年(1999) 2月17日

(24) 登録日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 3 K 7/02

B 4 3 K 7/02

B

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

X

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平5-38593

(22) 出願日 平成5年(1993) 2月26日

(65) 公開番号 特開平6-247094

(43) 公開日 平成6年(1994) 9月6日

審査請求日 平成10年(1998) 4月2日

(73) 特許権者 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72) 発明者 白石 克彦

神奈川県横浜市神奈川区入江二丁目5番
12号 三菱鉛筆株式会社研究開発センタ
ー内

(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

審査官 砂川 充

(56) 参考文献 特開 平5-270193 (J P, A)

特許2677734 (J P, B 2)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

B43K 7/02

C09K 3/00

(54) 【発明の名称】 水性ボールペンおよびインキ追従体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度25℃剪断速度1～400sec⁻¹において2Pa・sec以下の粘度を有する非水溶性有機溶剤からなる基油および疎水性増粘剤を含み、温度25℃の粘度が剪断速度1sec⁻¹以下で50Pa・sec以上かつ剪断速度100sec⁻¹以上で5Pa・sec以下を示すことを特徴とする水性ボールペン用インキ追従体。

【請求項2】 疎水性増粘剤がBET法による比表面積約150m²/g以上の疎水性微粒子シリカであり、該シリカが10重量%以下含有する請求項1記載のインキ追従体。

【請求項3】 HLB4以下で水性インキに難溶な非イオン型界面活性剤0.01～3重量%含有する請求項1もしくは2記載のインキ追従体。

【請求項4】 請求項1ないし3記載のインキ追従体を

2

具備する水性ボールペン。

【請求項5】 つぎの(a)、(b)および(c)を具備する水性ボールペン。

(a) 着色剤、水溶性有機溶剤および水を含み、温度25℃剪断速度40sec⁻¹において20～2000mPa・secの粘度を有するインキ、

(b) ペン先との間に特別の流量調節機構を具備しない内径2～10mmのインキ収容管、

(c) 温度25℃剪断速度1～400sec⁻¹において2Pa・sec以下の粘度を有する非水溶性有機溶媒および疎水性増粘剤を含み、温度25℃における粘度が剪断速度1sec⁻¹以下で50Pa・sec以上かつ剪断速度100sec⁻¹以上で5Pa・sec以下の値を示す水性ボールペン用インキ追従体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はインキ収容管内に直接収容する水性ボールペン用インキの尾端部に使用するインキ追従体および、該インキ追従体を具備するボールペンに関する。

【0002】

【従来の技術】水性ボールペンのインキの粘度は、類似の形態を持つ油性ボールペンの粘度が $3\text{ Pa} \cdot \text{sec} \sim 20\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であるのに対し、 $50\text{ mPa} \cdot \text{sec} \sim 3\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ と低い場合、ペンを上向き又は横向きに放置した場合にはインキが漏出してしまふ。また、軽度な衝撃でもインキが飛散し、手や服を汚してしまう恐れがあるため、これを防止すべくインキ追従体が具備されている。このインキ追従体を「逆流防止体」と呼んでいる。

【0003】特開昭57-153070、特開昭57-200472、特開昭61-57673、特開昭61-145269、特開昭61-151289、特開昭61-200187、特開昭61-268786、特開昭62-50379、特開昭62-148581などには、インキ収容体に直接インキを収容せしめる水性ボールペンにゲル状の逆流防止体を具備することが開示されている。これらの逆流防止体は、上ないし横向きで放置した場合、インキの流出の防止、軽い落下衝撃などでは十分な性能を示す。しかし、壁に向かって書いたり、病院の看護婦や、タクシーの運転手がクリップホルダー（用箋挟）を手にもってメモを書いたりするような、いわゆるペン先がインキ収容管内のインキより上になるような筆記状態（以下、上向き筆記時という）の場合に、ペン先にインキが出ず逆にペン先から空気が流入する現象が起る。ひとたびこのような現象がおこると描線や文字が書けないばかりでなく、インキ収容管の逆流防止体が役目をはたさなくなり、インキが逆流してインキ収容管尾端からインキが漏出してしまふことになる。（図2C参照）

【0004】これに対して、固形物のインキ追従体を用いると、インキ収容管後端からのインキの漏出を確実に防ぐことが可能と考えられる。しかし、インキ収容管内径とインキ追従体外径との寸法差や、インキ追従体表面の平滑性などの許容範囲が極めて小さく、工業的な生産は不可能である。これら寸法精度や表面の平滑性が保たれず、インキ収容管内でのインキ追従体の摺動性すなわちインキ収容管と接触しながら動く性質が悪いと、筆記によるインキの流出に伴ってインキ収容管が負圧となり筆記不能に陥る。また、インキ収容管内径とインキ追従体外径との寸法差を大きく取り、寸法許容範囲を広げるとインキの逆流防止効果がなくなってしまうという弊害を生じる。このため固形インキ追従体は、加圧ボールペンなどでしか用いられていないのが現状である。

【0005】一方、米国特許第4,671,691号には、ポリブテン49%、鉱油49%、および増粘剤とし

てジメチルジオクタデシルアンモニウムベントナイト2%からなる粘弾性インキ追従体が開示されている。しかし、これらの追従体も我々の検討では、上向き筆記時にインキが漏出する問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の水性ボールペンの欠点である上向き筆記時の前述の問題点を解決することである。すなわち、上向き筆記時においても適度にインキに追従する性能を有してスムーズに筆記可能で、インキの漏出現象が発生せずに、固体のインキ追従体と同等の漏出防止効果を有する水性インキ用追従体を提供することである。

【0007】また、当然のこととして、インキと外気を遮断してインキの揮発を防止すること（揮発防止性）、ペンが落下衝撃によってインキが飛散して衣服など周囲を汚染したりしないようにする性能（耐衝撃性）を兼ね備えた上記のインキ追従体を提供することである。さらに、上向き筆記時にインキの漏出がなく、また、衝撃でインキの発散しない水性ボールペンを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を鋭意研究の結果、特定性能の基油、特定増粘剤を含むインキ追従体を特定条件下の粘度に限定することにより、目的のインキ追従体および水性ボールペンを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明の水性ボールペン用インキ追従体は、温度 25°C 剪断速度 $1 \sim 400\text{ sec}^{-1}$ において $2\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下の粘度を有する非水溶性有機溶剤からなる基油および疎水性増粘剤を含み、温度 25°C の粘度が、剪断速度 1 sec^{-1} 以下で $50\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以上かつ剪断速度 100 sec^{-1} 以上で $5\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下を示すことを特徴とする。疎水性増粘剤がBET法による比表面積約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の疎水性微粒子シリカであり、該シリカが4～10重量%含有することが好ましく、またHLB4以下で水性インキに難溶な非イオン型界面活性剤0.01～3重量%含有することが好ましい。

【0010】本発明の水性ボールペンは、（a）着色剤、水溶性有機溶剤および水を含み、温度 25°C 剪断速度 40 sec^{-1} において $20 \sim 2000\text{ mPa} \cdot \text{sec}$ の粘度を有するインキ、（b）ペン先との間に特別の流量調節機構を具備しない内径 $2 \sim 10\text{ mm}$ のインキ収容管、および（c）温度 25°C 、剪断速度 $1 \sim 400\text{ sec}^{-1}$ において $2\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下の粘度を有する非水溶性有機溶媒および疎水性増粘剤を含み、温度 25°C における粘度が剪断速度 1 sec^{-1} 以下で $50\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以上かつ剪断速度 100 sec^{-1} 以上で $5\text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下の値を示す水性ボールペン用インキ追従体、を具備することを特徴とする。好ましくは、BET法による比表面積・約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の疎水性微粒子シリカであり、該シリカが10重量%以

下含有し、また HLB 4 以下で水性インキに難溶な非イオン型界面活性剤が 0.01～3 重量%含有する。

【0011】本発明に係わるインキ追従体に用いる基油は、25℃における粘度が1～400 sec⁻¹の剪断速度下で 2 Pa・sec 以下の非水溶性有機溶剤である。数種類を混合する場合は粘度値が前記範囲に入るよう調製して用いる。基油となるべき具体的溶剤としてはポリブテン（分子量約 600 以上）、鉱油、シリコンオイルなどがあげられる。数平均分子量が 600 未満のポリブテンなど 2～3 年間に数重量%におよぼ揮発がおこる溶剤は、ボールペンの経時的な性能を考慮した場合には好ましいものとはいえない。この目安としては、50℃雰囲気中で直径 4.0mm 程度のシャーレに約 10 g の単独または混合系の基油をとり、開放系で放置した時の揮発減量が 2 ケ月間で約 1 重量%以下のものが好ましい。また、酸化などで粘度が増加するものは好ましくない。

【0012】本発明に係わるインキ追従体に用いる疎水性増粘剤としては、疎水性微粒子シリカを用いることが好ましい、中でも BET 法による比表面積が約 150 m²/g 以上の値をもつ微粒子シリカが理想的な物性を与える。150 m²/g 未満の値を持つ微粒子シリカを用いた場合には、インキの漏出防止効果又はインキへの追従性のどちらかが損なわれてしまう。表面が親水性基で覆われている一般的なシリカを用いると、インキ追従体から水性インキ中にシリカが移行してしまうことがあり、表面をメチル基に置換するなどの疎水化処理を施した疎水性微粒子シリカを用いることが重要である。また、必要に応じて粘土増粘剤や金属石ケンを上記のシリカと併用してもよいが、疎水性のものを選択する必要がある。疎水性微粒子シリカの使用量はインキ追従体の全重量に対して 3 重量%こえて 10 重量%以下であり、好ましくは 4～10 重量%である。3 重量%以下であると剪断速度 100 sec⁻¹ 以上で 5 Pa・sec 以下の粘度を得ることができない。比表面積の大きいシリカを用いれば使用量は少なくてよい。比表面積が 150～300 m²/g では使用量は 4～10 重量%が適当であるが、比表面積が約 300 m²/g 以上になれば 4 重量%以下で使用可能となる。また、多量に用いるとインキに対する追従性が悪くなるため筆記時に筆記面に対するインキ量が不足してかすれたり、連続筆記時に時々書けなくなつてまた書けるような線切れ現象が発生する。疎水性微粒子シリカは基油に充分分散することが必要である。微粒子シリカの分散状態が悪い場合には、経時保存によって離油が起こり、インキ追従体としての性能が損なわれる。

【0013】本発明のインキ追従体は、温度 25℃における粘度が 1 sec⁻¹ 以下の剪断速度では 50 Pa・sec 以上の粘度値を示し、かつ 200 sec⁻¹ 以上の剪断速度では 5 Pa・sec 以下の粘度値を示す擬塑性粘性が必要である。この擬塑性粘性は前述の微粒子シリカによって付与される。その微粒子シリカは比表面積の大きさによって

与える擬塑性粘性が異なる。比表面積が約 300 m²/g (BET 法) の疎水性シリカが現在市販されている中で最も大きい比表面積のものであり、強い擬塑性粘性が得られる。この疎水性シリカを用いても、25℃における粘度が約 2 Pa・sec 以下の基油を 1 sec⁻¹ の剪断速度で 50 Pa・sec 以上の粘度とならない。このような粘度の増加は、基油中のシリカの分散状態を悪くする、若しくは基油の粘度を高くすることで不可能ではないが、シリカの分散状態を悪くすると経時的に不安定なインキ追従体になってしまう。また基油の粘度を 2 Pa・sec 以上にし、かつ強い擬塑性性を付与するとインキへの追従性が損なわれ、擬塑性性を弱くするとインキの漏出防止効果が損なわれてしまう。

【0014】本発明のインキ追従体で重要なのは擬塑性粘性であるので、今後比表面積の大きなシリカが開発され、4%以下の配合でも同じ様な擬塑性粘性が得られるならば、本発明の主旨と同じように使用できる。微粒子シリカ以外に粘土増粘剤や金属石ケンを併用する場合も同様である。ただし粘土増粘剤や金属石ケンは沢山の品種があり、一概に何%が適当とは言えないが、2 Pa・sec 以下の基油を 1 sec⁻¹ の剪断速度で 50 Pa・sec 以上となる様に添加する必要があると考えれば良い。

【0015】本発明のインキ追従体に用いる基油の性質としては、水に不溶もしくは難溶であることが当然要求されるが、本発明の特徴たる逆流による後端からのインキ漏出防止効果を得るために基油に求められる最も重要な要素はその粘度値である。基油となるべき溶剤は、ほぼニュートニアン粘性（剪断速度にかかわらず粘度が一定）を示すため、測定は 1～400 sec⁻¹ の範囲であればどの剪断速度下で測定してもよいが、25℃における粘度が約 2 Pa・sec 以下、好ましくは 1 Pa・sec 以下のものを用いる。

【0016】本発明のインキ追従体は、基油に界面活性剤を添加することにより、さらにすぐれた効果が得られる。該インキ追従体中 0.01～3%の界面活性剤によって表面張力が下がり、インキ追従体とインキ収容管内壁面の界面近くの僅かの部分で流動性が得られやすくなる。経時的にインキ中に溶出して行かないように HLB 値 4 以下でインキに難溶性のものから選ばれる。その中でも基油の表面張力を著しく下げる効果を持つシリコン系界面活性剤やフッ素系界面活性剤が特に良好である。

【0017】本発明の水性ボールペン用インキ追従体の製法は、たとえば疎水性シリカなどの無機増粘剤を用いる場合、基油、界面活性剤などのすべてのインキ追従体成分を室温で予備混練し、三本ロールミル、ニーダーなどの分散器に混練するという極めて単純な方法でよい。増粘剤に金属石ケンを用いる場合は 200℃以上の高温に熱して混練しなければならず、界面活性剤はその耐熱性に応じて冷却後に添加しなければならない。

【0018】本発明の水性インキボールペンは、前記の

本発明のインキ追従体を具備することが特徴であり

(a) インキ、(b) インキ収容管および(c) インキ追従体が含まれて構成される。たとえば図4に示されるものであるが、本発明の水性ボールペンについて詳細に説明する。

【0019】(a) インキは少なくとも着色剤、水溶性有機溶剤および水からなり、25℃において剪断速度40 sec⁻¹下、20~2000 mPa・secの粘度を有する。

【0020】その着色剤は、染料としてはC.I.ACID YELLOW 1, C.I.ACID RED 27, C.I.ACID ORANGE 10, C.I.ACID GREEN 16, C.I.ACID BLUE 9, C.I.ACID VIOLET 49, FOOD RED 1, FOOD YELLOW 3, FOOD GREEN 3, FOOD BROWN 3, C.I.ACID BLACK 2, C.I.ACID BLUE 90などの酸性染料、C.I.BASIC YELLOW 2, C.I.BASIC RED 1, C.I.BASIC RED 18, C.I.BASIC VIOLET 1, C.I.BASIC BLUE 1, C.I.BASIC GREEN 1, C.I.BASIC BLACK 2などの塩基性染料、C.I.DIRECT YELLOW 1, C.I.DIRECT ORANGE 29, C.I.DIRECT RED 1, C.I.DIRECT RED 81, C.I.DIRECT BLUE 1, C.I.DIRECT BLUE 168, C.I.DIRECT GREEN 1, C.I.DIRECT BROWN 2, C.I.DIRECT BLACK 22, C.I.DIRECT BLACK 154などの直接染料、をあげることができる。無機顔料としては、カーボンブラック、チタンホワイト、チタンブラック、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー、アルミナホワイト、酸化鉄黄、ビリジアン、硫化亜鉛、リトボン、カドミウムエロー、朱、ガドミウムレッド、黄鉛、モリブデードオレンジ、ジシクロメート、ストロンチウムクロメート、ホワイトカーボン、クレイ、タルク、群青、沈降性硫酸バリウム、バライト粉、炭酸カルシウム、鉛白、紺青、マンガンバイオレット、アルミニウム粉、真鍮粉などをあげることができる。有機顔料としては、C.I.PIGMENT YELLOW 34, C.I.PIGMENT RED 104, C.I.PIGMENT BLUE 27, C.I.PIGMENT VIOLET 1, C.I.PIGMENT YELLOW 3, C.I.PIGMENT ORANGE 16, C.I.PIGMENT VIOLET 23などがあげられる。これらの着色剤は1種または2種以上の組合せで用いられる。

【0021】インキ中の水成分は、これらの着色剤を安定に溶解又は分散させるために、全インキ重量比で20%以上、好ましくは40%以上含有することが必要である。

【0022】また、水溶性有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、ジグリセリン、2-ピロリドン、n-メチル-2-ピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルイミダゾリジノンなどの保湿性を有する水溶性の有機溶剤を1種または2種以上用いることが好ましい。

【0023】本発明のボールペンに用いられるインキには、必要に応じて添加剤を加えることができる。たとえ

ば、pH調整剤として、アンモニア、尿素、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリポリリン酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなど炭酸やリン酸のアルカリ金属塩、水酸化ナトリウムなどアルカリ金属の水酸化物、防腐剤もしくは防黴剤として、フェノール、ナトリウムオマジン、ペンタクロロフェノールナトリウム、1,2-ベンズイソチアゾリン3-オン、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン、安息香酸ナトリウムなど、安息香酸やソルビン酸やデヒドロ酢酸のアルカリ金属塩、ベンズイミダゾール系化合物など、防錆剤としてベンゾトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、トリトリアゾールなどがあげられる。また界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルなどポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンもしくはポリオキシエチレンポリオキシプロピレンの誘導体、テトラグリセリルジステアレートなどグリセリン、ジグリセリンもしくはポリグリセリンの誘導体、ソルビタンモノオレートなど糖類の誘導体、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどフッ素化アルキル基を有する界面活性剤、ジメチルポリシロキサン、ポリエチレングリコール付加物などのポリエーテル変性シリコンなどの潤滑および湿潤剤などが示される。分散剤としては、高級脂肪酸アミドのアルキル化スルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、アクリルメタクリル酸系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、マレイン酸樹脂、スチレンマレイン酸系樹脂などの水溶性高分子があげられる。また、着色剤に無機もしくは有機顔料を用いた場合には、先に潤滑および湿潤剤として例示した界面活性剤も分散安定剤として機能する。

【0024】本発明ボールペンに使用するインキの粘度は、25℃において40 sec⁻¹の剪断速度下で20~2000 mPa・secになるように調製されることが好ましい。20 mPa・sec未満の場合は、ペン先からインキが漏れだし易く、描線に余剰のインキが付着してしまうなど安定した描線が得られない。また2000 mPa・secをこえると定規で直線を筆記するような高速筆記でかすれ、線切れの現象が起こり好ましくない。このインキの粘度調節剤としては、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸のアルカリ塩や、アクリル酸又はメタクリル酸含有共重合体のアルカリ塩、スチレンとマレイン酸の共重合体のアルカリ塩、酢酸ビニルとクロトン酸の共重合体のアルカリ塩、変性ポリビニルアルコールを含有するポリビニルアルコール、メチルビニルエーテルとマレイン酸の共重合体、酸化ポリアルキレンの誘導体、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、アラビアゴム、セラックのアルカリ塩、酸化ポリエチレン、アルギン酸ナトリウ

ム、トラガントガム、グァーガム、カラヤガムなどがあげられる。これらの増粘剤は通常 0.01～15 重量% 用いて粘度調整される。

【0025】本発明の水性ボールペンインキ製造法は、他の水性ボールペンインキの製造法と比べて特に注意すべきことはなく、攪拌温度、濾過方法など水性ボールペンインキとして常識的な範囲であれば何等問題ない。染料を着色剤として用いる場合は、室温下で水と保湿性を有する水溶性の有機溶剤を攪拌し、粘度調節用の増粘剤を加えて均一になるまで溶解させる。つぎに染料と必要に応じた添加剤を加える。この際 pH 調整剤は染料より先に入れる方が好ましい場合もあるが、どのような配合順序でも出来上がったインキ性能には影響を与えない。

【0026】本発明に係るインキの製造において、配合剤と均一に溶解または分散した後、濾過することが望ましい。これは図 4 のような簡単な構造の水性ボールペン用を前提としているために、未溶解物やゴミの混入によるペン先のボール周辺部分で目詰まりをさけるためである。濾過は通常の濾紙を用い工業生産的には加圧濾過が最も効率がよいと思われるが、常圧でも減圧濾過でもインキ性能に影響はない。濾過に際してはセライトなどの濾過助剤を用いると更に効率よく濾過できる。着色剤に顔料を用いる場合や、染料と顔料を併用する場合は調製手順に若干の制約を受ける。これは顔料を分散する際にかかる剪断力によって添加する増粘剤の分子が寸断されてしまいインキに適度な粘度が与えられない場合があるからである。これを避けるために例えば次のような方法でインキが調製される。水と水溶性有機溶剤に分散剤と顔料、必要に応じて増粘剤以外の添加物の一部又は全部を加える。この際に水と水溶性有機溶剤は最終的な希望配合量の全量を用いず、三本ロールミル、ビーズミル、ニーダーなど、使用する分散器で最も効率良く顔料分散できる粘度になるような配合量とする。分散器で均一に分散した後、遠心分離や濾過によって顔料の粗大粒子及び未溶解物及び混入固形物を取り除いた後、残りの水及び添加剤を加え増粘剤を添加し、均一になるまで攪拌してインキを得る。最後にもう一度濾過して粗大な固形物を取り除く方が好ましい。

【0027】(b) インキ収容管は、ペン先との間に特別の流量調節機構をもたない内径 2～10mm のものである。内径 2mm 未満のものはインキ充填量が少ないため筆記距離が短く実用的でない、内径 10mm を超えるものはインキ追従体のインキに対する追従性と漏れ止め性が両立させにくいので好ましくない。インキ収容管の材質としては、インキ残量の解り易いように透明又は半透明のポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニルなどの樹脂製が好ましいが、必要に応じて、ガラスや金属などで製作されたものであってもよい。形状は、単純な円筒形もしくはそれに準じた形でよい。

【0028】(c) インキ追従体は、前述の本発明のインキ追従体を用いる。

【0029】本発明のボールペンのインキが逆流した場合には図 2 (b) のようにインキ収容管尾端から押しだされたインキ追従体が柱状を保ち、インキの漏出を防ぐ。これに対して従来技術のインキ追従体（逆流防止体）は図 2 (c) のように柱状を保つことができずにインキを漏出させてしまう。この現象の違いは、降伏値などの粘弾性的な物性の違いから生じていると考えられる。

【0030】本発明のインキ追従体の物性的特徴を、実施例、比較例から得られ図 1 および図 3 にもとづいて説明する。図 1 は、実施例 1～3、比較例 1 で得られたインキ追従体の $\tan \delta$ と歪率の関係を測定した結果（表 2 および表 3）にもとづいて作成されたものである。ここで、 $\tan \delta = \text{損失弾性率} / \text{貯蔵弾性率}$ を意味する値であり、この値が大きいことは、流動性が高いこと（あるいは粘性体）であり、小さいことは固体状（あるいは弾性体）に近いことである。また、歪率が大きいことはインキ収容管の内壁に近い部分（図 3 のロ：流動部分）の状態のことであり、歪率が小さいことはインキ収容管の中心部分（図 3 ハ：栓流部分）の状態のこととみられる。以上のことから、図 1 はつぎのようなことを表す。実施例 1～3 で得られた本発明のインキ追従体は、 $\tan \delta$ の強い歪依存性を示す。これはインキ収容管の内壁部分（図 3 のロ）では流動するが、中心部分は栓流（図 3 のハ）となり、固体状に近いインキ追従体となることを示す。これに対して比較例 1 で得られる従来技術のインキ追従体はインキ収容管の内壁部分も中心部分も同じような状態であつ、流動性が高いことを示す。すなわち、本発明のインキ追従体の物理的特徴は $\tan \delta$ 値の歪依存性が強いことである。

【0031】従来技術のインキ追従体においても疎水性シリカを用いている。しかしこれら従来技術のインキ追従体は、BET 法による比表面積が $110 \text{ m}^2 / \text{g}$ の疎水性シリカを用いて擬塑性が付与されているため適度な降伏値が得られず、栓流半径が小さいためインキ収容管から逆流するインキ追従体の半径が実質的に細くなり、結果としてインキの重量に耐えきれないためインキ漏出現象が発生するであろうと判断される。即ち本発明に用いられるインキ追従体の物性的特徴は、 $\tan \delta$ 値の歪依存性が強いということの他に、インキ収容管内径にきわめて近い栓流を得られる様な降伏値をもつためと考えられる。

【0032】本発明のインキ追従体は、従来の粘弾性流体のインキ追従体と比較して低剪断速度下では非常に高粘度であり、固体のインキ追従体と同等のインキ漏出防止効果を得るとともに、かつ、インキ追従体の基油となるべき材料に低粘度の液状物を選択することにより、高剪断速度下では粘度が低くなるため、インキ収容管内で

の流動性（摺動性）が良い。このインキ追従体を用いることによって、インキ収容管内に直接インキを収容せしめるボールペンにおけるインキの逆流による漏出を防止することができる。

【0033】本発明に用いるインキ追従体の作用をインキ収容管内を流動するインキ追従体の断面図（図3）によって説明する。インキ追従体が高い構造粘性をもつことによって、栓流の半径（ r_p ）が大きくなり、あたかもインキ追従体は固体状のようにインキ収容管内を摺動する。この栓流半径 r_p は一般的につぎのように表すことができる。

【数1】

$$r_p = \frac{2fL}{p}$$

（こゝで p は筆記によるインキ消費にともなう負圧、 f は静置状態で流動性を示さないインキ追従体の変形し始めるための最低限必要な力（いわゆる降伏値）で栓流半径から逆算して求める、 L はインキ追従体の長さを示す）すなわち、 r_p がインキ収容管の内径 r と等しい時は、インキ、およびインキ追従体が静止していることである。

【0034】すなわち、従来技術のインキ追従体はすべて半流動状のゲルであり、筆記により、インキ収容管内のインキが減少するにともないインキ後端から前進しようとする負圧がインキ追従体に伝わり、インキ追従体全体にたわみが伝わって流動していく。これに対して、本発明のインキ追従体は、比表面積の大きい疎水性微粒子シリカを用いるために強い擬塑性を生じ、従来のゲル状物より強い構造粘性を有する。しかし、低粘度の非水溶性有機溶媒を基油に用いるため、また、界面活性剤を加えることにより、インキ収容管内壁との漏れ性が良好となり単純に強い構造粘性とならないためインキ追従性が損なわれないと考えられる。

【0035】これは従来技術のインキ追従体が発インキ収容管内を流動してインキに追従していくのに対して、本発明のインキ追従体は、適度な降伏値を持つ粘弾性体が管中に流動する時に起こる栓流を積極的に利用し、インキ追従体とインキ収容管内壁面の界面近くの僅かの部分のみに流動性と潤滑性を有し、インキ収容管中心部付近のインキ追従体にはまったく流動性がないというものであり、従来のゲル状インキ追従体の技術思想とは根本的に異なる。本発明のインキ追従体は、固形のインキ追従体と潤滑剤の特徴を併せ持つインキ追従体である。

【0036】

インキA:

染料: “ウォーターブラック R455”

(オリエント化学工業(株) 商品名)

染料: “ウォーターイエロー 6C”

(オリエント化学工業(株) 商品名)

プロピレングリコール

7 重量部

1 “

30 “

【実施例】実施例、比較例によって本発明を更に説明する。実施例、比較例における測定および試験法などはつぎのとおりである。

粘度: 東機産業製EHD形粘度計3° ゴーン/プレートにて、25℃において測定した。5Pa・secでスケールオーバーのため、それ以上の値のものは(>5)で示した。

【0037】 $\tan \delta$ と歪率との関係(歪依存性):

(株)レオロジ製MR-500を用い、 $\phi 40\text{mm}$ パラレルプレート、ギャップ幅0.32mmで行ない、周波数は0.1Hz (0.63 rad/sec) で与える歪角を徐々に大きくすることにより試料に与える歪率を変えてその時の $\tan \delta$ を測定した。

$\tan \delta$ と角速度(剪断速度)の関係: 上記の装置および設定で、歪角1°に固定して歪率を一定とし、与える周波数をかえて $\tan \delta$ 値を測定した。なお、周波数=F、角速度= $\omega = 2\pi F$ 、プレート半径=R、ギャップ幅=H、剪断速度= γ の関係は一般につぎのように表される。

【数2】

$$\gamma = \omega \frac{R}{H}$$

【0038】水性ボールペン: 図4に示す構造のものを用いた。内径3.8mmで半透明のポリプロピレンチューブをインキ収容管7とし、所定のインキ8とインキ追従体9を充填し、通常の繊維束のインキ吸蔵体を有する水性ボールペンと同じボールペンチップを装着した。ボールペンチップホルダー3の材質は洋白、ボール4は直径0.5mmのタンゲステンカーバイトを用いた。

【0039】耐衝撃性: インキ収容管7の後端のインキ追従体9が下になるようにボールペンを1mの高さからコンクリート上に落下させ、10本の試験のうちインキがボールペンの後端から漏出した本数を調べた。

インキ漏出防止性: 上向きで筆記して、描線が途切れたあと、該ボールペンを試験管立てにキャップを外した状態のまま上向きで約10時間放置後に、インキがボールペンの後端から漏出したものが試験本数10本のうち何本かを調べた。

保存性: 50℃・湿度30%雰囲気中に水性ボールペンと同様のものを2カ月間保存してペンの重量変化を調べた。

【0040】実施例、比較例に用いた水性ボールペン用インキをつぎに示すように調製した。

13

14

キサンタンガム
オレイン酸カリウム
ナトリウムオマジン
ベンズトリアゾール
水

0.3 %
0.5 %
0.1 %
0.1 %
61 %

以上の配合物を撹拌後濾過し、 40 sec^{-1} の時の粘度が * 【0041】

$100 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ 水性ボールペン用インキを得た。 *

インキB:

カーボンブラック; “プリンテックス 25”

7 重量部

(デグサ社商品名)

ポリビニルピロリドン; “PVP K-30” (GAF社製)

3.5 %

グリセリン

10 %

リシノール酸カリウム

0.5 %

トリエタノールアミン

1 %

1, 2-ベンズイソチアゾリン 3-オン

0.2 %

ベンズトリアゾール

0.2 %

水

27.2 %

以上をビーズミルで混練した後、カーボンブラックの粗大粒子を取り除き

プロピレングリコール

20 重量部

架橋型ポリアクリル酸; “カーボポール 940”

0.4 %

(B. F. グッドリッチ社商品名)

水

30 %

を加えて、 40 sec^{-1} の時の粘度が $500 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ 水性 ※ 【0042】

ボールペン用インキを得た。 ※

インキC:

染料; “ウォーターブラック 187”

7 重量部

(オリエント化学工業(株) 商品名)

エチレングリコール

20 %

ポリビニルピロリドン; “PVP K-30” (GAF社製)

10 %

オレイン酸カリウム

0.5 %

1, 2-ベンズイソチアゾリン 3-オン

0.2 %

ベンズトリアゾール

0.2 %

水

62.1 %

以上の配合物を撹拌後濾過し、 40 sec^{-1} の時の粘度が ★ 【0043】 実施例1

$90 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ 水性ボールペン用インキを得た。 ★

ポリブテン; “35R” (出光興産(株) 商品名;

47.4 重量部

MW=720)

鉱油; “ダイアナプロセスオイル MC-S32”

47.5 %

(出光興産(株) 商品名)

疎水性シリカ; “アエロジル R-976D”

5 %

(日本アエロジル(株) 商品名; BET表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$)

フッ素系界面活性剤; “エフトップ EF-801”

0.1 %

(三菱マテリアル(株) 商品名)

以上の配合物を三本ロールミルで混練し、インキ追従体

さらに、このインキ追従体を用いた水性ボールペンを作製した。(実施例4~6)

を得た。得られたインキ追従体の粘度を表1に示す。ま

た、歪依存性を測定し結果を表2、および図1に示す。

【0044】 実施例2

ポリブテン; “ニッサンポリブテン 015N”

94 重量部

(日本油脂(株) 商品名; MW=580)

疎水性シリカ; “アエロジル R-974D”

5 %

(日本アエロジル(株) 商品名; BET表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$)

15

シリコーン系界面活性剤: "SILWET FZ-2110"

(日本ユニカー(株) 商品名)

以上の配合物を三本ロールミルで混練し、インキ追従体 * (実施例 7~9)

を得た。粘度を表 1、歪依存性を表 2、図 1 に示す。こ 【0045】 実施例 3

のインキ追従体を用いた水性ボールペンを作製した。 *

鉱油: "ダイアナプロセスオイル MC-W90"

(出光興産(株) 商品名)

疎水性シリカ: "アエロジル R-974D" (実施例 2 と同じ)

シリコーン系界面活性剤: "SILWET FZ-2171"

(日本ユニカー(株) 商品名)

以上の配合物を実施例 1 と同様の方法により、インキ追 ※作製した。(実施例 10~12)

従体を得た。粘度を表 1、歪依存性を表 2、図 1 に示 【0046】 比較例 1

す。また、このインキ追従体を用いた水性ボールペンを※

ポリブテン "200N" (日本油脂(株) 商品名; MW=2650) 43.3 重量部

ポリブテン "30N" (日本油脂(株) 商品名; MW=1350) 5.7 "

鉱油: "ケイドール" (ウイトコケミカル社商品名) 49 "

ジメチルジオクタデシルアンモニウムベントナイト; 2 "

"Benton 34" (ウィルバーエリス(株) 商品名)

以上の配合物を実施例 1 と同様の方法によって調製し ★例 5~7)

た。粘度を表 1、歪依存性を表 3、図 2 に示す。このイ 20 【0047】 比較例 2

ンキ追従体を用いた水性ボールペンを作製した。(比較★

ポリブテン: "ニッサンポリブテン 3N"

(日本油脂(株) 商品名; MW=720)

疎水性シリカ: "アエロジル R-974D" (実施例 2 と同じ) 3 "

界面活性剤: "SILWET FZ-2110" (実施例 2 と同じ) 1 "

以上の配合物を実施例 1 と同様の方法によって調製し ☆性ボールペンを作製した。(比較例 8~10)

た。粘度を表 1 に示す。このインキの追従体を用いた水 ☆ 【0048】

比較例 3

ポリブテン: "ポリブテン HV-15"

(日本石油化学(株) 商品名; MW=630)

シリカ: "アエロジル R-972" 5 "

(日本アエロジル(株) 商品名; BET 表面積 110 m²/g)

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート; 0.4 "

"レオドール TW-L120" (花王(株) 商品名)

以上の配合物を実施例 1 と同様の方法によって調製した。

粘度を表 1 に示す。このインキ追従体を用いた水性ボー ◆ 【0049】 比較例 4

ルペンを作製した。(比較例 11~13) ◆

鉱油: "ダイアナプロセスオイル MC-W90"

(実施例 3 と同じ)

シリカ: "アエロジル R-972" (比較例 3 と同じ) 6 "

界面活性剤: "SILWET FZ-2171" (実施例 3 と同じ) 1 "

以上の配合物を実施例 1 と同様の方法によって調製し 【0050】

た。粘度を表 1 に示す。このインキ追従体を用いた水性 【表 1】

ボールペンを作製した。(比較例 14~16)

表 1 基油とインキ追従体の粘度

	基 油	インキ追従体	
	粘度(Pa・sec)	粘 度 (Pa・sec)	
		1 sec ⁻¹	200 sec ⁻¹
実施例 1	0.6	170	2.3
実施例 2	1.9	58	4.2
実施例 3	0.2	350	1.8
比較例 1	10	19	>5
比較例 2	6	55	>5
比較例 3	2.6	50	>5
比較例 4	0.2	25	1.8

【0051】

【表2】

表 2 インキ追従体の $\tan \delta$ と歪率の関係

実施例 (1)		実施例 (2)		実施例 (3)	
歪率:(%)	$\tan \delta$	歪率:(%)	$\tan \delta$	歪率:(%)	$\tan \delta$
0.49	0.02	0.53	0.01	0.39	0.03
0.92	0.08	0.88	0.03	1.47	0.15
1.21	0.13	1.15	0.07	2.11	0.21
3.00	0.31	1.91	0.15	5.75	0.58
8.32	0.83	2.98	0.25	18.3	1.08
15.2	1.03	8.22	1.17	43.8	1.29
43.8	1.36	24.8	1.72	54.7	1.33
54.2	1.42	53.0	2.24	74.0	1.37
89.3	1.78	86.7	2.86	93.9	1.44
144	1.99	141	3.55	145	1.62
216	2.65	194	3.88	226	2.00
302	3.21	299	4.65	277	2.27
465	3.59	451	4.69	483	3.20
712	4.01	709	4.49	694	4.05
1030	5.20	1020	4.55	1010	5.12

【0052】

【表3】

表 3 インキ追従体の $\tan \delta$ と歪率の関係

比 較 例 1	
歪率 : (%)	$\tan \delta$
1.06	30.7
1.50	47.2
5.16	27.1
7.50	25.1
15.0	22.8
29.5	31.8
51.5	32.7
58.9	31.9
73.5	31.7
88.1	32.7
110	34.2
124	34.3
132	34.2
146	35.9
182	38.2
219	40.4
255	41.6

表 2 と表 3 の結果を図 1 に示す。(段落番号 [0030] 参照)

【0053】歪角 1° における実施例 (1) ~ (3) の周波と $\tan \delta$ の関係を表 4 に示す。 $\tan \delta$ は低周波域においては、ほぼ一定かむしろ減少する傾向にあり、

これは 5 ~ 30000 sec において増加する $\tan \delta$ 値をもつ米国特許 4,671,691 に示されるインキ追従体と異なることを示す。

【表 4】

表 4 実施例の $\tan \delta$ と角速度の関係

角 速 度 rad/sec	剪断速度 sec ⁻¹	$\tan \delta$		
		実施例(1)	実施例(2)	実施例(3)
0.06	3.93	3.80	4.05	2.47
0.09	5.89	3.75	3.78	2.71
0.13	7.85	3.64	3.28	3.19
0.25	15.70	3.21	1.96	3.73
0.44	27.48	2.80	1.48	4.44
0.63	39.25	2.40	1.36	5.09
0.94	58.88	2.33	1.30	5.49
1.26	78.5	2.19	1.30	4.89
2.51	157.0	2.20	1.39	2.83
4.40	274.8	2.50	1.54	1.91
6.28	392.5	2.34	1.68	1.59
9.42	588.8	2.66	1.87	1.42
12.56	785	2.78	2.01	1.36
25.12	1570	2.77	2.30	1.47
43.96	2748	2.95	2.03	1.83

【0054】実施例4～6

内径3.8mmで半透明のポリプロピレンチューブをインキ収容管とし、インキA、インキB、インキCをそれぞれ充填し、さらに実施例1で得られインキ追従体を充填した後ボールペンチップを装着し、図4に示す水性ボールペンインキを製作した。耐衝撃性試験、インキ漏出試験、保存性試験を行った。結果を表5に示す。

【0055】実施例7～9

実施例2で得られたインキ追従体を用いる以外は、すべて実施例4と同様に行った。

【0056】実施例10～12

実施例3で得られたインキ追従体を用いる以外は、すべて実施例4と同様に行った。

【0057】比較例5～7

比較例1で得られたインキ追従体を用いる以外は、すべて実施例4と同様に行った。

【0058】比較例8～16

インキ追従体を表4に示すものを用いる以外は、すべて実施例4と同様に行った。

【0059】

【表5】

23
表 5

24

		水性ボールペン			インキ追従体性能		
		(a)	(b)	(c)	耐衝撃性	インキ漏出防止	保存性
		インキ	インキ 収容管 内径(mm)	インキ 追従体	漏出本数 ／ 10本	漏出本数 ／ 10本	(良否)
実 施 例	4	A	3.8	実施例1	0	0	良
	5	B	"	"	0	0	"
	6	C	"	"	0	0	"
	7	A	"	実施例2	0	0	"
	8	B	"	"	0	0	"
	9	C	"	"	0	0	"
	10	A	"	実施例3	0	0	"
	11	B	"	"	0	0	"
	12	C	"	"	0	0	"
比 較 例	5	A	"	比較例1	4	10	"
	6	B	"	"	4	10	"
	7	C	"	"	6	10	"
	8	A	"	比較例2	0	10	"
	9	B	"	"	0	10	"
	10	C	"	"	0	10	"
	11	A	"	比較例3	0	10	"
	12	B	"	"	0	10	"
	13	C	"	"	0	10	"
	14	A	"	比較例4	0	10	"
	15	B	"	"	0	10	"
	16	C	"	"	0	10	"

【0060】

【発明の効果】本発明のインキ追従体は、従来のインキ逆流防止体と異なり、インキ収容管の内壁近くでは流動性を示し、中央部分は固体状に近い性質を示すため、インキが逆流した場合には柱状を保ち、インキの漏出を防ぐ。また、このインキ追従体を具備する水性ボールペンはペン先がインキ収容管内のインキより上なる状態の筆記時いわゆる上向き筆記時にもインキが逆流してインキ収容管からインキが漏出することがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】インキ追従体の $\tan \delta$ と歪率の関係を示す図。

【図2】水性ボールペンの後端部を示す図であり、(a)は定常状態、(b)本発明のインキ追従体の状態が逆流した場合、(c)従来のインキ追従体状態を示す。

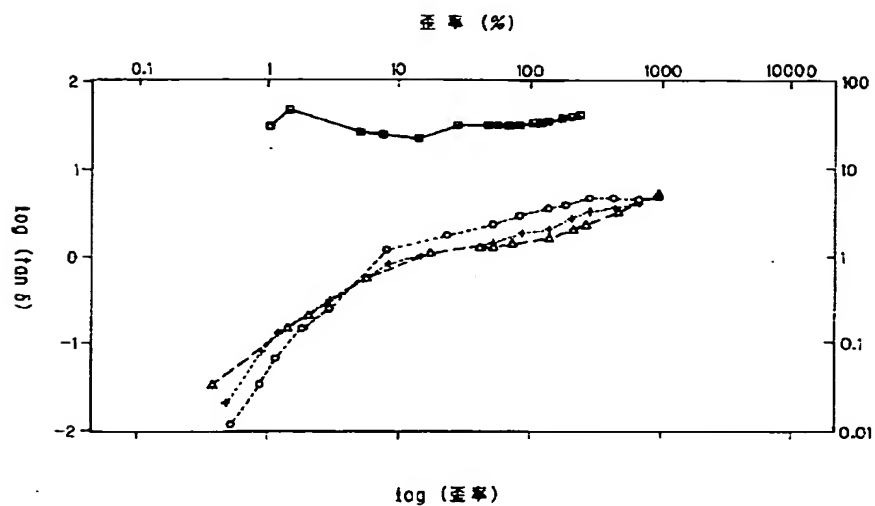
【図3】インキ収容管内を摺動する本発明のインキ追従体の断面図を示す。

【図4】本発明の水性ボールペンの一例を示す断面図である。

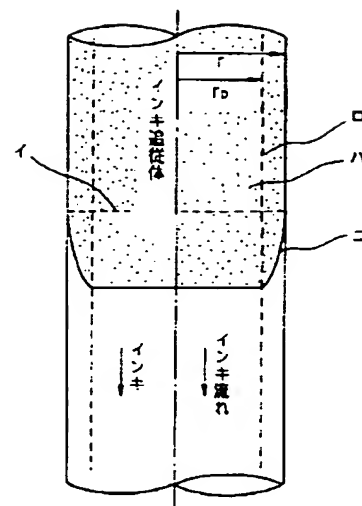
【符号の説明】

- イ 初期のインキとインキ追従体との界面
- ロ 流動部分
- ハ 栓流部分
- ニ 筆記中（インキ流動中）のインキとインキ追従体との界面
- 1 キャップ
- 2 ペン先シール用ゴム
- 3 ペン先部
- 4 ボール
- 5 ペン先部とインキ収容管の継ぎ手
- 6 ボールペン軸部
- 7 インキ収容管
- 8 インキ
- 9 インキ追従体
- 10 尾栓

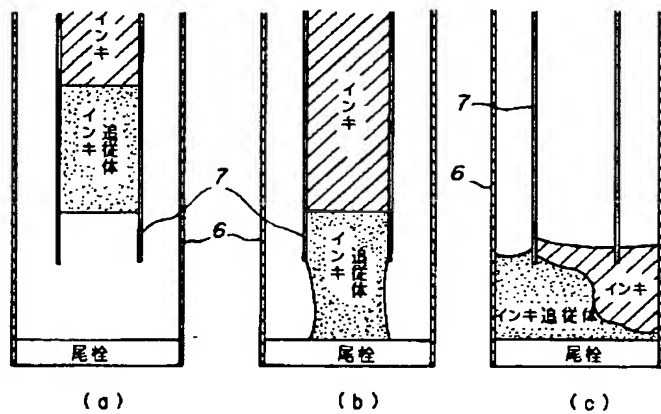
【図 1】



【図 3】



【図 2】



【図 4】

